

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-139963

(43)Date of publication of application : 13.05.2004

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/02

(21)Application number : 2003-194426

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 09.07.2003

(72)Inventor : KOTADO MINORU
KONNO ISAO
KINOSHITA SHINICHI
SHIGEMATSU YASUYUKI

(30)Priority

Priority number : 2002240382 Priority date : 21.08.2002 Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE RECHARGEABLE BATTERY AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte rechargeable battery with high capacity excelling in discharging property after continuous charging, load property and cycling property and with a small quantity of generated gas and nonaqueous electrolyte used in it.

SOLUTION: In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery provided with a negative electrode and a positive electrode absorbing and storing or discharging lithium and the electrolyte consisting of nonaqueous solvent and lithium salt, the nonaqueous solvent contains cyclic carbonate ester with carbon-carbon unsaturated bond in its molecule and aromatic compound containing fluoride with ≤ 9 carbon atoms.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

The nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by being that in which a non-aqueous solvent contains the annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond in intramolecular, and a with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which has the electrolytic solution which consists a lithium of occlusion, the negative electrode which can be emitted, a positive electrode, a non-aqueous solvent, and lithium salt.

[Claim 2]

The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 with which a non-aqueous solvent is characterized by being what contains the annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond in intramolecular 0.01 to 8% of the weight.

[Claim 3]

The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 or 2 characterized by a non-aqueous solvent being what contains a with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound 0.01 to 10% of the weight.

[Claim 4]

The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 to 3 with which a non-aqueous solvent is characterized by making the annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond at intramolecular into the mixture whose capacity factors of the alkylene carbonate which has the alkylene group of carbon numbers 2-4, and the dialkyl carbonate which has the alkyl group of carbon numbers 1-4 are 10:90-45:55, and a with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound contain.

[Claim 5]

The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 to 3 characterized by making the annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond at intramolecular into the mixture which contains the organic solvent chosen from the group which a non-aqueous solvent becomes from ethylene carbonate, propylene carbonate, gamma-butyrolactone, and gamma-valerolactone more than 60 capacity %, and a with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound contain.

[Claim 6]

The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 to 3 characterized by making the annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond at intramolecular into the mixture which contains the organic solvent chosen from the group which a non-aqueous solvent becomes from ethylene carbonate, propylene carbonate, gamma-butyrolactone, and gamma-valerolactone more than 60 capacity %, and contains the dialkyl carbonate which has the alkyl group of the brown coal prime factors 1-3 below 10 capacity %, and a with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound contain.

[Claim 7]

A non-aqueous solvent Trimethyl phosphate, phosphoric-acid triethyl, phosphoric-acid dimethyl ethyl, 10-80 capacity % content of the organic solvent chosen from the group which consists of

phosphoric-acid methyl diethyl is done. The organic solvent chosen from the group which consists of ethylene carbonate, propylene carbonate, gamma-butyrolactone, and a gamma-valerolactone 20-90 capacity % content and into the mixture to carry out The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 to 3 characterized by making intramolecular contain the annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond, and a with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound.

[Claim 8]

The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 to 7 with which the consistency of a negative-electrode layer is characterized by being a three or more 1.45 g/cm thing.

[Claim 9]

The nonaqueous electrolyte used for a nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 to 8.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to a nonaqueous electrolyte rechargeable battery and the nonaqueous electrolyte used for it. In detail, it is high capacity, and it excels in the discharge property, load characteristic, and cycle property after continuation charge, and is related with a nonaqueous electrolyte rechargeable battery with few amounts of generation of gas.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Improving a cell property is called for as development of a lithium secondary battery with a high energy density is furthered with lightweight-izing of an electric product, and a miniaturization and Field of application of a lithium secondary battery is expanded.

Moreover, when using a lithium secondary battery as the backup power supply at the time of interruption to service, or a power source of a portable device, in order to compensate self-discharge, the continuation charge approach of always holding a feeble current in a sink and the charge condition is usually used.

[0003]

A metal lithium grows in the shape of a dendrite by the repeat of charge and discharge, this reaches a positive electrode, there is a problem that the short circuit inside a cell will arise in the rechargeable battery which uses a metal lithium as a negative electrode, and it has been the greatest failure at the time of putting in practical use the lithium secondary battery with which this uses a metal lithium as a negative electrode. On the other hand, since a lithium does not grow up lithiums, such as corks, an artificial graphite, or a natural graphite, to be a negative-electrode active material in the shape of a dendrite with the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used occlusion and the carbonaceous ingredient which can be emitted, a battery life and safety can be raised. Especially the nonaqueous electrolyte rechargeable battery that used graphite system carbonaceous ingredients, such as an artificial graphite and a natural graphite, for the negative-electrode active material attracts attention as what can meet the demand of high-capacity-izing.

[0004]

However, since the electrolytic solution decomposes in an electrode surface into charge and discharge, the rechargeable battery which has a negative electrode using a graphite system carbonaceous ingredient may cause decline in charge-and-discharge effectiveness, lifting of the cell internal pressure by the gas which the cycle property fell and generated, etc.

By the way, it is common to consider as the approach of high-capacity-izing a cell, to pressurize in order to make the amount of active materials of an electrode increase and to, decrease the opening of the electrode layer formed on the charge collector of an electrode if possible, and to carry out densification of the electrode layer. However, if the opening in a cell is decreased, even if the gas which occurs in disassembly of the electrolytic solution is slight, cell internal pressure will rise notably. Moreover, since the permeability of the electrolytic solution will fall if densification of the electrode layer is carried out, sufficient cell property becomes is hard to be

acquired.

[0005]

Therefore, about the lithium secondary battery, controlling disassembly of the electrolytic solution in an electrode surface and raising the permeability of the electrolytic solution to an electrode layer or a separator are called for.

In order to control disassembly of the electrolytic solution of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using a graphite system negative electrode, using the non-aqueous solvent containing the annular carbonate which includes a carbon-carbon unsaturated bond in intramoleculars, such as vinylene carbonate and its derivative, is proposed (JP,8-45545,A). If this non-aqueous solvent is used, the coat formed by carrying out reduction decomposition of the annular carbonate including an unsaturated bond on a negative-electrode front face can control too much decomposition of a non-aqueous solvent, and a cycle property can be raised. However, although the rechargeable battery using the non-aqueous solvent containing the annular carbonate which includes a carbon-carbon unsaturated bond in intramolecular showed the outstanding cycle property, when this invention persons examined, and continuation charge was performed, it became clear that there was a problem that the yield of gas increases. By continuation charge which continues charge on a fixed electrical potential difference, since the activity of a positive electrode does not fall, this is considered for the yield of gas not to fall.

[0006]

By the way, in order to raise a cell property, safety, etc., it is well-known to make a fluorine content aromatic compound contain in a non-aqueous solvent. For example, the lithium secondary battery which contains a fluorine content aromatic compound in a non-aqueous solvent is indicated by each official report of JP,10-112335,A, JP,11-329496,A, JP,2000-106209,A, JP,2001-185213,A, JP,2001-256996,A, and JP,2002-83629,A. However, there is no publication about the approach of controlling the generation of gas at the time of continuation charge to all.

[0007]

As an approach of raising the cell property at the time of continuation charge, the rechargeable battery using the electrolytic solution containing phosphoric ester is proposed (JP,11-233140,A). However, according to the trial of this invention persons, this cell has an inadequate cell property after continuation charge.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

This invention is high capacity and makes it a technical problem to offer the nonaqueous electrolyte which is excellent in the discharge property, load characteristic, and cycle property after continuation charge, and is used for a nonaqueous electrolyte rechargeable battery with few amounts of generation of gas, and it.

[0009]

[Means for Solving the Problem]

this invention persons came to complete a header and this invention for the above-mentioned technical problem being solvable by using for intramolecular the non-aqueous solvent containing the annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond, and a with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound, as a result of repeating various examination in view of the above-mentioned technical problem.

[0010]

That is, the summary of this invention consists in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by being that in which a non-aqueous solvent contains the annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond in intramolecular, and a with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which has the electrolytic solution which consists a lithium of occlusion, the negative electrode which can be emitted, a positive electrode, a non-aqueous solvent, and lithium salt.

[0011]

[Embodiment of the Invention]

In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention, the electrolytic solution made to dissolve lithium salt in the annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond in intramolecular, and the non-aqueous solvent containing a with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound is used.

As an annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond in intramolecular Vinylene carbonate, methyl vinylene carbonate, ethyl vinylene carbonate, 4, 5-dimethyl vinylene carbonate, 4, 5-diethyl vinylene carbonate, Vinylene carbonate compound, 4-vinyl ethylene carbonate, such as fluoro vinylene carbonate and trifluoromethyl vinylene carbonate, 4-methyl-4-vinyl ethylene carbonate, 4-ethyl-4-vinyl ethylene carbonate, 4-n-propyl-4-vinyl ethylene carbonate, 5-methyl-4-vinyl ethylene carbonate, Vinyl ethylene carbonate, such as 4 and 4-divinyl ethylene carbonate, 4, and 5-divinyl ethylene carbonate; 4 and 4-dimethyl-5-methylene ethylene carbonate, Methylene ethylene carbonate compounds, such as 4 and 4-diethyl-5-methylene ethylene carbonate, etc. are mentioned. Among these, vinylene carbonate, 4-vinyl ethylene carbonate, 4-methyl-4-vinyl ethylene carbonate or 4, 5-divinyl ethylene carbonate especially vinylene carbonate, or 4-vinyl ethylene carbonate is desirable. In addition, these two or more kinds may be used together.

[0012]

As for the annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond in intramolecular, it is desirable to make it contain so that it may become 8 or less % of the weight 0.01% of the weight or more into a non-aqueous solvent. At less than 0.01 % of the weight, it becomes difficult to fully raise a cycle property. On the other hand, when it exceeds 8 % of the weight, at the time of elevated-temperature preservation, gas may occur and the internal pressure of a cell may rise. Especially as a lower limit, 0.1% of the weight or more, it is still more desirable to consider as 0.3 % of the weight or more, and it is most desirable to consider as 0.5 % of the weight or more. Moreover, especially as an upper limit, it is still more desirable to consider as 4 or less % of the weight, and it is most desirable to consider as 3 or less % of the weight 5 or less % of the weight.

[0013]

As a with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound A fluorobenzene, 1, 2-difluoro benzene, 1, 3-difluoro benzene, 1, 4-difluoro benzene, 1 and 2, 3-trifluoro benzene, 1, 2, 4-trifluoro benzene, 1 and 3, 5-trifluoro benzene, 1, 2, 3, 4-tetrafluoro benzene, 1, 2 and 3, 5-tetrafluoro benzene, 1, 2, 4, 5-tetrafluoro benzene, pentafluoro benzene, Hexafluoro benzene, 2-fluoro toluene, 3-fluoro toluene, 4-fluoro toluene, 2, 3-difluoro toluene, 2, 4-difluoro toluene, 2, 5-difluoro toluene, 2, 6-difluoro toluene, 3, 4-difluoro toluene, Benzotrifluoride, 2-fluorobenzotrifluoride, 3-fluorobenzotrifluoride, 4-fluorobenzotrifluoride, 3-fluoro-O-xylene, 4-fluoro-O-xylene, 2-fluoro-meta xylene, 5-fluoro-meta xylene, 2-methyl benzotrifluoride, 3-methyl benzotrifluoride, 4-methyl benzotrifluoride, octafluoro toluene, etc. are mentioned. Especially, a fluorobenzene, 1, 2-difluoro benzene, 1, 3-difluoro benzene, 1, 4-difluoro benzene, 2-fluoro toluene, and 3-fluoro toluene are desirable, and especially a fluorobenzene is desirable. Moreover, from the point of the cell property after continuation charge, pentafluoro benzene and especially hexafluoro benzene are desirable.

From the point of generation-of-gas control, especially octafluoro toluene is desirable.

In addition, these may use two or more sorts together.

[0014]

If the carbon number of a fluorine content aromatic compound becomes ten or more, since a load characteristic will fall, it is not desirable.

As for a with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound, it is desirable to make it contain so that it may become 10 or less % of the weight 0.01% of the weight or more into a non-aqueous solvent. At less than 0.01 % of the weight, it becomes difficult to suppress enough the generation of gas at the time of continuation charge. Especially as a lower limit, 0.1% of the weight or more, 0.2 % of the weight or more and 0.3 % of the weight or more are still more desirable, and it is most desirable to consider as 0.5 % of the weight or more. Moreover, especially as an upper limit, 7 or less % of the weight is still more desirable, and it is most desirable that they are 5 or less % of the weight and 4.5 more % of the weight or less 8 or less % of the weight.

Since considering the own flash point of a compound the flash point of the electrolytic solution will fall if it adds to a large quantity, 4 or less % of the weight and 3 % of the weight or less are desirable. Especially in the case of a fluorobenzene, the flash point is as low as -13 degrees C, and remarkable in it.

Moreover, since the compound itself is easy to be returned in the case of 1, 2 and 3 which four or more fluorines have combined with the benzene ring, 4-tetrafluoro benzene, 1, 2 and 3, 5-tetrafluoro benzene, 1, 2 and 4, 5-tetrafluoro benzene, pentafluoro benzene, hexafluoro benzene, octafluoro toluene, etc., when it adds to a large quantity, the high current discharge property after elevated-temperature preservation may fall, 2 or less % of the weight is desirable, and especially 1 or less % of the weight is desirable.

[0015]

As a principal component of a non-aqueous solvent, the thing of arbitration well-known as a solvent of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery can be used. For example, alkylene carbonate, such as ethylene carbonate, propylene carbonate, and butylene carbonate; Dimethyl carbonate, Dialkyl carbonate, such as diethyl carbonate, G n-propyl carbonate, and ethyl methyl carbonate (the alkyl group of carbon numbers 1-4 is desirable); A tetrahydrofuran, Cyclic ether, such as 2-methyl tetrahydrofuran; Dimethoxyethane, chain-like ether [, such as dimethoxymethane,]; -- gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, etc. are annular -- chain-like carboxylate; such as carboxylate; methyl acetate, methyl propionate, and ethyl propionate, etc. is mentioned. These may use two or more kinds together.

[0016]

It is desirable to use [rather than] two or more compounds together, using one kind of compound as a principal component of a non-aqueous solvent. For example, it is desirable to use together high dielectric constant solvents, such as alkylene carbonate and annular carboxylate, and hypoviscosity solvents, such as dialkyl carbonate and chain-like carboxylate.

Although it is desirable as a non-aqueous solvent, one makes alkylene carbonate and dialkyl carbonate a subject. Especially, in total the alkylene carbonate which has the alkylene group of carbon numbers 2-4, and the dialkyl carbonate which has the alkyl group of carbon numbers 1-4 More than 90 capacity % desirable -- more than 95 capacity % -- containing -- **** -- and the capacity factor of alkylene carbonate and dialkyl carbonate -- 10:90-45:55 -- into the mixture which is 20:80-45:55 preferably If the annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond, and the non-aqueous solvent which made the with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound contain are used for intramolecular, since the balance of a cycle property, a high current discharge property, and generation-of-gas control will become good, it is desirable. In addition, in this description, although the capacity of a non-aqueous solvent is 25 degrees C in measured value, a solid thing uses the measured value in the melting point at 25 degrees C like ethylene carbonate.

[0017]

As alkylene carbonate which has the alkylene group of carbon numbers 2-4, ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, etc. are mentioned. In these, ethylene carbonate or propylene carbonate is desirable.

As dialkyl carbonate which has the alkyl group of carbon numbers 1-4, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, G n-propyl carbonate, ethyl methyl carbonate, methyl-n-propyl carbonate, ethyl-n-propyl carbonate, etc. are mentioned. In these, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, or ethyl methyl carbonate is desirable.

As an example of a desirable combination of alkylene carbonate and dialkyl carbonate Ethylene carbonate, dimethyl carbonate and ethylene carbonate, and diethyl carbonate, Ethylene carbonate, ethyl methyl carbonate and ethylene carbonate, dimethyl carbonate, and diethyl carbonate, Ethylene carbonate, dimethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate, Ethylene carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate and ethylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, etc. are mentioned.

[0018]

The combination which added propylene carbonate to the combination of these ethylene carbonate and dialkyl carbonate further is also mentioned as a desirable combination.

the case where propylene carbonate is contained -- the capacity factor of ethylene carbonate and propylene carbonate -- usually -- 99:1-40:60 -- it is 95:5-50:50 preferably.

What contains in these the ethyl methyl carbonate which is unsymmetrical dialkyl carbonate is still more desirable, and since what contains ethylene carbonate, dimethyl carbonate, ethyl methyl carbonate and ethylene carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate and ethylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, the ethylene carbonate of ethyl methyl carbonate, symmetrical dialkyl carbonate, and unsymmetrical dialkyl carbonate especially has the good balance of a cycle property and a high current discharge property, it is desirable.

[0019]

Other desirable examples of a non-aqueous solvent make a subject mixture which contains the organic solvent chosen from the group which consists of ethylene carbonate, propylene carbonate, gamma-butyrolactone, and a gamma-valerolactone more than 60 capacity %. If the annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond in intramolecular, and the non-aqueous solvent which made the with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound contain are used for this mixture, even if it uses it at an elevated temperature, evaporation and the liquid spill of a solvent will decrease. Especially, in total ethylene carbonate and gamma-butyrolactone More than 90 capacity % The mixture whose capacity factors of ethylene carbonate and gamma-butyrolactone it contains more than 95 capacity % preferably, and are 5:95-45:55, In total ethylene carbonate and propylene carbonate Or more than 90 capacity % Contain more than 95 capacity % preferably, and into the mixture whose capacity factors of ethylene carbonate and propylene carbonate are 30:70-60:40 If the annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond, and the non-aqueous solvent which made the with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound contain are used for intramolecular, since the generation of gas in the time of elevated-temperature preservation will decrease and the balance of a cycle property, a high current discharge property, etc. will become good further, it is desirable.

[0020]

Especially a non-aqueous solvent Ethylene carbonate, propylene carbonate, The organic solvent chosen from the group which consists of gamma-butyrolactone and a gamma-valerolactone is contained more than 60 capacity %. Into and the mixture contained below 10 capacity %, the dialkyl carbonate which has the alkyl group of carbon numbers 1-4 If the non-aqueous solvent containing the annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond, and a with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound is used for intramolecular Maintaining the high permeability to an electrode layer or a separator, since generating of the gas which moreover originates in dialkyl carbonate is controlled, it is desirable.

[0021]

Although it is desirable as a non-aqueous solvent, the example of further others contains a phosphorus-containing organic solvent. As a phosphorus-containing organic solvent, trimethyl phosphate, phosphoric-acid triethyl, phosphoric-acid dimethyl ethyl, phosphoric-acid methyl diethyl, phosphoric-acid ethylene methyl, phosphoric-acid ethylene ethyl, etc. are mentioned. If a phosphorus-containing organic compound is made to contain so that it may become more than 10 capacity % into a non-aqueous solvent, the flammability of the electrolytic solution can be reduced. when the content of a phosphorus-containing organic compound uses especially the non-aqueous solvent containing the annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond in intramolecular, and a with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound for the mixture which does 20-90 capacity % content of the non-aqueous solvent chosen from the group which other components become mainly from ethylene carbonate, propylene carbonate, gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, and dialkyl carbonate by 10 - 80 capacity %, it has fire retardancy (self-extinguishing) -- since both high current discharge properties become good, it is desirable.

[0022]

Moreover, if a overcharge inhibitor is added in a non-aqueous solvent, since the safety of the cell at the time of overcharge will improve, it is desirable. as a overcharge inhibitor, fluorine-containing anisole compounds, such as partial fluorination object;2 of said aromatic compounds,

such as aromatic compound; 2-fluoro biphenyls [such as the partial hydride of a biphenyl, an alkyl biphenyl, terphenyl, and terphenyl, cyclohexylbenzene t-butylbenzene, t-amyl benzene diphenyl ether, and a dibenzofuran], o-cyclohexyl fluorobenzene, and p-cyclohexyl fluorobenzene, 4-difluoro anisole, 2, and 5-difluoro anisole and 2, and 6-difluoro ANIO-RU, etc. are mentioned. If these are made to contain 0.1 to 5% of the weight in a non-aqueous solvent, a burst and ignition of a cell can be controlled at the time of overcharge.

[0023]

Generally, if a overcharge inhibitor is added, the preservation property of a cell will fall, but if the non-aqueous solvent containing the annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond, and a with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound is used, lowering of this preservation property can be controlled. Since there is little degradation of the cell property after elevated-temperature preservation, what was chosen from the group which consists of cyclohexylbenzene, 2-fluoro biphenyl, an o-cyclohexyl fluorobenzene, and a p-cyclohexyl fluorobenzene as a overcharge inhibitor is desirable.

[0024]

Furthermore, other useful compounds, for example, a well-known additive, a dehydrating agent, and a deoxidizer may be made to contain conventionally in a non-aqueous solvent if needed. As an additive, fluoro ethylene carbonate, trifluoro propylene carbonate, Carbonate compounds, such as phenylethylene carbonate, erythritane carbonate, and spiro-screw-dimethylene carbonate; A succinic anhydride, An anhydrous glutaric acid, a maleic anhydride, an anhydrous citraconic acid, anhydrous glutaconic acid, Itaconic acid anhydride, anhydrous diglycolic acid, a cyclohexane dicarboxylic acid anhydride, Carboxylic anhydrides, such as cyclopentane tetracarboxylic dianhydride and a phenyl succinic-acid anhydride; An ethylene ape fight, 1, 3-propane sultone, 1, 4-butane sultone, methansulfonic acid methyl, A BUSARU fan, a sulfolane, SURUHOREN, a dimethyl sulfone, diphenylsulfone, Sulphur-containing compound; 1-methyl-2-pyrrolidinone, such as a methylphenyl sulfone, dibutyl disulfide, dicyclohexyl disulfide, and tetramethylthiurammonosulfide, Nitrogen-containing compounds, such as 1-methyl-2-piperidone, 3-methyl-2-oxazolidinone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, and N-methyl SUKUSHI imide; hydrocarbon compounds, such as a heptane, an octane, and cycloheptane, etc. are mentioned. If these are made to contain 0.1 to 5% of the weight in a non-aqueous solvent, the capacity maintenance property and cycle property after elevated-temperature preservation will become good.

[0025]

The thing of arbitration can be used as lithium salt which is the solute of a nonaqueous electrolyte. for example, inorganic lithium salt; LiCF_3 of LiClO_4 , LiPF_6 , and LiBF_4 grade — SO_3 and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ — $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ And the fluorine-containing organic lithium salt of $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ grade etc. is mentioned. among these — LiPF_6 , LiBF_4 , and LiCF_3 — SO_3 and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ or $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ — especially LiPF_6 or LiBF_4 are desirable. the inorganic lithium salt of LiPF_6 or LiBF_4 grade and LiCF_3 — SO_3 and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ Or if the fluorine-containing organic lithium salt of $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ grade is used together, since degradation after controlling the generation of gas at the time of continuation charge or carrying out elevated-temperature preservation will decrease, it is desirable. [moreover,] especially — the inside of the lithium salt in the electrolytic solution, and LiPF_6 or LiBF_4 — 70 - 98 % of the weight — occupying — LiCF_3 — SO_3 and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ Or what the fluorine-containing organic lithium salt chosen from $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ occupies 30 to 2% of the weight is desirable.

[0026]

In addition, when a non-aqueous solvent is what contains gamma-butyrolactone more than 55 capacity %, it is desirable that LiBF_4 occupies 50% of the weight or more of the whole lithium salt. Especially the thing that the lithium salt as which LiBF_4 is chosen from the group which consists of LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ and $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 50 to 95% of the weight occupies five to 50% of the weight is desirable among lithium salt.

[0027]

As for the lithium salt concentration in the electrolytic solution, it is desirable that it is 0.5–3 mols/l. Except this range, the conductivity of the electrolytic solution may become low and the cell engine performance may fall.

[0028]

The metallic-oxide ingredient; lithium metal which can emit [occlusion and] lithiums, such as carbonaceous ingredient; tin oxide as an active material of the negative electrode which constitutes the cell concerning this invention which can emit [occlusion and] lithiums, such as a pyrolysis object of the organic substance in various pyrolysis conditions, and an artificial graphite, a natural graphite, and oxidization silicon; various lithium alloys etc. can be used. Two or more kinds of these negative-electrode active materials may be mixed and used.

[0029]

As a carbonaceous ingredient which can emit [occlusion and] a lithium, after performing surface treatment to the artificial graphite manufactured by elevated-temperature heat treatment of the easy graphite pitch obtained from various raw materials, purification natural graphites, or these graphites with the organic substance of a pitch and others, what is carbonized and obtained is desirable. That [a graphite's] 0.335–0.338nm (distance between layers) of whose d values of the lattice plane (002nd page) for which it asked by the X diffraction by Gakushin method is 0.335–0.337nm especially is desirable. Ash content is usually 1 or less % of the weight. It is desirable that it is especially 0.1 or less % of the weight 0.5 or less % of the weight. Moreover, the microcrystal size (L_c) for which it asked by the X diffraction by Gakushin method is usually 30nm or more. It is desirable that it is especially 100nm or more 50nm or more.

[0030]

The median size of the carbonaceous ingredient fine particles by the method of laser diffracting / being scattered about is usually 1–100 micrometers. 5–40 micrometers is especially desirable, and 3–50 micrometers of most desirable things are 7–30 micrometers. BET adsorption method specific surface area is usually 0.3–25.0m²/g. 0.5–20.0m²/g, especially 0.7–15.0m²/g are desirable, and 0.8–10.0m²/g is the most desirable. Moreover, when the Raman spectrum using Ar-ion-laser light analyzes, as for intensity ratio $R=I_B/I_A$ of the peak PA of the range of 1570–1620cm⁻¹ (peak intensity I_A), and the peak PB (peak intensity I_B) of the range of 1300–1400cm⁻¹, 0.01–0.7 are desirable, and it is [one or less / 26cm⁻¹] desirable [especially the full width at half maximum of range of 1570–1620cm⁻¹] that it is one or less [25cm⁻¹].

[0031]

Especially the desirable graphite ingredient used as karyomitome the carbonaceous ingredient whose d value of the lattice plane (002nd page) in an X diffraction is 0.335–0.338nm, and the carbonaceous ingredient with larger d value of the lattice plane (002nd page) in an X diffraction than this karyomitome has adhered to the front face, and rates with a carbonaceous ingredient with larger d value of the lattice plane (002nd page) in an X diffraction than karyomitome and karyomitome are 99 / 1 – 80/20 in a weight ratio. If this graphite ingredient is used, it is a high capacity and the electrolytic solution and the negative electrode which cannot react easily can be manufactured.

[0032]

Manufacture of a negative electrode should just be based on a conventional method. For example, the approach of adding a binder, a thickener, electric conduction material, a solvent, etc., and considering as the shape of a slurry, applying to a charge collector, and pressing and carrying out densification to it, after drying to a negative-electrode active material is mentioned. The consistency of a negative-electrode layer has three or more desirable 1.45 g/cm. If especially three or more 1.60 g/cm, since the capacity of a cell will increase three or more 1.55 g/cm, it is still more desirable. In addition, a negative-electrode layer means the layer which consists of the active material on a charge collector, a binder, an electric conduction agent, etc., and the consistency means the consistency in the event of assembling on a cell.

[0033]

As a binder, to the solvent and the electrolytic solution which are used at the time of electrode manufacture, if it is a stable ingredient, the thing of arbitration can be used. For example, polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, polyethylene, polypropylene, styrene-butadiene

rubber, polyisoprene rubber, butadiene rubber, an ethylene-acrylic-acid copolymer, an ethylene-methacrylic-acid copolymer, etc. are mentioned.

[0034]

As a thickener, carboxyl methyl cellulose, methyl cellulose, a hydroxymethyl cellulose, ethyl cellulose, polyvinyl alcohol, oxidization starch, phosphorylation starch, GAZEIN, etc. are mentioned.

As electric conduction material, carbon materials, such as metallic material; graphite or carbon black, such as copper or nickel, etc. are mentioned.

Copper, nickel, or stainless steel is mentioned as construction material of the charge collector for negative electrodes. The point of being easy to process it into a thin film, and the point of cost to copper foil is [among these] desirable.

[0035]

As positive active material which constitutes a cell, the ingredient which emits [occlusion and] lithiums, such as lithium transition-metals multiple oxide ingredients, such as lithium cobalt oxide, a lithium nickel oxide, and a lithium manganic acid ghost, is mentioned. By replacing some of cobalt, nickel, or manganese with other metals, such as aluminum, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, nickel, Cu, Zn, Mg, Ga, and Zr, since the structure can stabilize a lithium transition-metals multiple oxide, it is desirable.

[0036]

A positive electrode can be manufactured according to a negative electrode. For example, after adding a binder, electric conduction material, a solvent, etc. to positive active material if needed and applying and drying to a charge collector after mixing, the approach of carrying out densification with a press and using as a positive electrode is mentioned. Since capacity when the case where it is set as three or more 3.0 g/cm considers as a cell increases, the consistency of a positive-electrode layer is desirable.

As construction material of the charge collector for positive electrodes, metals, such as aluminum, titanium, or a tantalum, or the alloy of those is mentioned. Aluminum or its alloy is [among these] desirable.

[0037]

The construction material and the configuration of a separator which are used for the cell concerning this invention are stable to the electrolytic solution, and if they are excellent in solution retention, they are arbitrary. A porous sheet or a nonwoven fabric etc. which uses polyolefines, such as polyethylene and polypropylene, as a raw material is desirable.

The configuration of a cell is arbitrary, for example, cylindrical, a square shape, a lamination mold, a coin mold, and the configuration of large-sized ** are mentioned. In addition, the configuration and configuration of a positive electrode, a negative electrode, and a separator can be used according to the configuration of each cell, being able to change.

Since there is little generation of gas in a continuation charge condition as mentioned above, the lithium secondary battery concerning this invention can prevent the abnormal operation of the current interrupting device in the continuation charge condition of the cell equipped with the current interrupting device which operates by lifting of cell internal pressure at the time of abnormalities, such as overcharge. The thickness of a sheathing object usually also in 0.5mm or less moreover, by 0.4mm or less The cell by which construction material made metal aluminum or an aluminum alloy the subject, A volume capacity consistency especially further 130 mAh (s)/more than cc 110 mAh(s)/more than cc a 140 mAh(s)/cc [more than] cell Although it is easy to produce the problem of expansion of the cell by lifting of cell internal pressure, since there are few amounts of generation of gas, with the rechargeable battery concerning this invention, it can prevent that such a problem arises.

[0038]

[Example]

Although an example and the example of a comparison are given to below and this invention is explained to it still more concretely, this invention is not limited to these examples, unless the summary is exceeded.

(Example 1)

d value of the lattice plane (002nd page) in an X diffraction 0.336nm and microcrystal size (Lc) The median size according [652nm and ash content] to the method of laser diffracting / being scattered about 0.07% of the weight 12 micrometers, BET adsorption method specific surface area 7.5m²/g. In the Raman spectrum analysis using Ar-ion-laser light The peak PA of the range of 1570-1620cm⁻¹ (Peak intensity IA) And intensity ratio R=IB/IA of the peak PB (peak intensity IB) of the range of 1300-1400cm⁻¹ used 0.12 and the natural-graphite powder whose full width at half maximum of the range of 1570-1620cm⁻¹ is 19.9cm⁻¹ as a negative-electrode active material. Mixed the polyvinylidene fluoride 6 weight section in this graphite powder 94 weight section, and it was made to distribute by the N-methyl-2-pyrrolidone, and considered as the shape of a slurry. This was applied to homogeneity at one side of copper foil with a thickness of 18 micrometers which is a negative-electrode charge collector, and after desiccation, it pressed so that the consistency of a negative-electrode layer might become 1.5 g/cm³ with a press machine, and it considered as the negative electrode.

[0039]

LiCoO₂ was used as positive active material. It applied to homogeneity to both sides of aluminium foil with a thickness of 20 micrometers which is a positive-electrode charge collector, and after desiccation, what was made into the shape of a slurry was pressed so that the consistency of a positive-electrode layer might become 3.0 g/cm³ with a press machine, and the carbon black 6 weight section and the polyvinylidene fluoride KF-1000(Kureha chemistry company make, trade name) 9 weight section were added to this thing 85 weight section, and it mixed, distributed by the N-methyl-2-pyrrolidone, and it was used as the positive electrode.

[0040]

Under desiccation argon atmosphere, the vinylene carbonate 2 weight section and the fluorobenzene 3 weight section were added in the mixture (capacity factor 3:7) 95 weight section of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate, LiPF₆ subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.0 mols/l., and it considered as the electrolytic solution.

The laminating of the separator made from the above-mentioned positive electrode, a negative electrode, and polyethylene was carried out to the order of a negative electrode, a separator, a positive electrode, a separator, and a negative electrode, the cell element was produced, in the laminate film which covered both sides of saccate aluminum with the resin layer for this cell element, the terminal of a positive-electrode negative electrode was poured in after installation, the electrolytic solution was poured in with ejection, the vacuum lock was performed, and the sheet-like cell was produced.

[0041]

(Example 1 of a comparison)

LiPF₆ fully dried into the mixture (capacity factor 3:7) of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate was dissolved so that it might become the rate of 1.0 mols/l., and it considered as the electrolytic solution. The sheet-like cell was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution.

[0042]

(Example 2 of a comparison)

The vinylene carbonate 2 weight section was added in the mixture (capacity factor 3:7) 98 weight section of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate, LiPF₆ subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.0 mols/l., and it considered as the electrolytic solution. The sheet-like cell was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution.

[0043]

(Example 3 of a comparison)

The vinylene carbonate 2 weight section and the trimethyl phosphate 5 weight section were added in the mixture (capacity factor 3:7) 93 weight section of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate, LiPF₆ subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.0 mols/l., and it considered as the electrolytic solution. The sheet-like cell was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution.

[0044]

(Example 2)

It dissolved so that the vinylene carbonate 2 weight section and the fluorobenzene 3 weight section might be added, it might become in 1.0 mols [l.] /about LiPF₆ subsequently dried fully in the mixture (capacity factor 3:7) 95 weight section of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate and it might become the rate of 0.1 mols/l. about LiN (CF₃SO₂)₂, and it considered as the electrolytic solution. The sheet-like cell was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution.

[0045]

(Example 3)

The vinylene carbonate 2 weight section, the fluorobenzene 3 weight section, and the cyclohexylbenzene 1 weight section were added in the mixture (capacity factor 3:7) 94 weight section of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate, LiPF₆ subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.0 mols/l., and it considered as the electrolytic solution. The sheet-like cell was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution.

[0046]

(Example 4 of a comparison)

The vinylene carbonate 2 weight section and the cyclohexylbenzene 1 weight section were added in the mixture (capacity factor 3:7) 97 weight section of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate, LiPF₆ subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.0 mols/l., and it considered as the electrolytic solution. The sheet-like cell was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution.

[0047]

(Example 4)

In the example 1, what pressed the consistency of a negative-electrode layer in 1.5 g/cm³ with the press machine was pierced to discoid with a diameter of 12.5mm, and it considered as the negative electrode. As a positive electrode, what pressed the positive-active-material content slurry prepared in the example 1 so that 3.0g /of consistencies of a positive-electrode layer might become homogeneity cm with a press machine after spreading and desiccation 3 at one side of aluminium foil with a thickness of 20 micrometers which is a positive-electrode charge collector, and pierced it to discoid with a diameter of 12.5mm was used.

[0048]

Under desiccation argon atmosphere, the vinylene carbonate 1 weight section, the vinyl ethylene carbonate 1 weight section, and the fluorobenzene 7 weight section were added in the mixture (capacity factor 3:7) 91 weight section of ethylene carbonate and gamma-butyrolactone, LiBF₄ subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.5 mols/l., and it considered as the electrolytic solution.

[0049]

The positive electrode which carried out impregnation of the electrolytic solution to the can made from stainless steel which serves as a positive-electrode conductor was held, and the negative electrode to which impregnation of the electrolytic solution was carried out through the separator made from polyethylene to which impregnation of the electrolytic solution was carried out was laid on it. the obturation plate which serves both as this can and a negative-electrode conductor — the gasket for an insulation — minding — the coin mold cell was produced by sealing in total. The impregnation of the electrolytic solution to a cell member performed each part material from being immersed in the electrolytic solution for 2 minutes here.

[0050]

(Example 5 of a comparison)

The vinylene carbonate 1 weight section and the vinyl ethylene carbonate 1 weight section were added, and subsequently, it dissolved so that it might become the rate of 1.5 mols/l., and LiBF₄ was used as the electrolytic solution at the mixture (capacity factor 3:7) 98 weight section of ethylene carbonate and gamma-butyrolactone. The coin mold cell was produced like the example 4 except having used this electrolytic solution.

[0051]

(Example 6 of a comparison)

The vinylene carbonate 1 weight section and the vinyl ethylene carbonate 1 weight section were added, and subsequently, it dissolved so that it might become the rate of 1.5 mols/l., and LiBF_4 was used as the electrolytic solution at the mixture (capacity factor 3:5:2) 98 weight section of ethylene carbonate, gamma-butyrolactone, and ethyl methyl carbonate. The coin mold cell was produced like the example 4 except having used this electrolytic solution.

[0052]

(Example 5)

The vinylene carbonate 1 weight section, the vinyl ethylene carbonate 1 weight section, and the fluorobenzene 2 weight section were added, and subsequently, it dissolved so that it might become the rate of 1.5 mols/l., and LiBF_4 was used as the electrolytic solution at the mixture (capacity factor 3:6:1) 96 weight section of ethylene carbonate, gamma-butyrolactone, and ethyl methyl carbonate. The coin mold cell was produced like the example 4 except having used this electrolytic solution.

[0053]

(Example 6)

The vinylene carbonate 2 weight section and the fluorobenzene 2 weight section were added in the mixture (capacity factor 3:7) 96 weight section of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate, LiPF_6 subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.0 mols/l., and it considered as the electrolytic solution. The sheet-like cell was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution.

[0054]

(Example 7 of a comparison)

The vinylene carbonate 2 weight section was added in the mixture (capacity factor 3:7) 98 weight section of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate, LiPF_6 subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.0 mols/l., and it considered as the electrolytic solution. The sheet-like cell was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution.

[0055]

(Example 7)

The vinylene carbonate 2 weight section, 1, and 2-difluoro benzene 2 weight section was added in the mixture (capacity factor 3:7) 96 weight section of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate, LiPF_6 subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.0 mols/l., and it considered as the electrolytic solution. The sheet-like cell was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution.

[0056]

(Example 8)

The vinylene carbonate 2 weight section, 1, 2 and 3, and 5-tetrafluoro benzene 2 weight section was added in the mixture (capacity factor 3:7) 96 weight section of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate, LiPF_6 subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.0 mols/l., and it considered as the electrolytic solution. The sheet-like cell was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution.

[0057]

(Example 9)

The vinylene carbonate 2 weight section and the pentafluoro benzene 2 weight section were added in the mixture (capacity factor 3:7) 96 weight section of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate, LiPF_6 subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.0 mols/l., and it considered as the electrolytic solution. The sheet-like cell was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution.

[0058]

(Example 10)

The vinylene carbonate 2 weight section and the hexafluoro benzene 2 weight section were added in the mixture (capacity factor 3:7) 96 weight section of ethylene carbonate and ethyl

methyl carbonate, LiPF₆ subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.0 mols/l., and it considered as the electrolytic solution. The sheet-like cell was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution.

[0059]

(Example 11)

The vinylene carbonate 2 weight section and the octafluoro toluene 2 weight section were added in the mixture (capacity factor 3:7) 96 weight section of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate, LiPF₆ subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.0 mols/l., and it considered as the electrolytic solution. The sheet-like cell was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution.

[0060]

(Example 12)

The vinylene carbonate 2 weight section and the hexafluoro benzene 1 weight section were added in the mixture (capacity factor 3:7) 97 weight section of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate, LiPF₆ subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.0 mols/l., and it considered as the electrolytic solution. The sheet-like cell was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution.

[0061]

(Example 13)

The vinylene carbonate 2 weight section and the hexafluoro benzene 0.5 weight section were added in the mixture (capacity factor 3:7) 97.5 weight section of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate, LiPF₆ subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.0 mols/l., and it considered as the electrolytic solution. The sheet-like cell was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution.

[0062]

(Example 14)

The vinylene carbonate 2 weight section and the hexafluoro benzene 0.2 weight section were added in the mixture (capacity factor 3:7) 97.8 weight section of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate, LiPF₆ subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.0 mols/l., and it considered as the electrolytic solution. The sheet-like cell was produced like the example 1 except having used this electrolytic solution.

[0063]

(Example 15)

The vinylene carbonate 2 weight section, the vinyl ethylene carbonate 3 weight section, and the fluorobenzene 2 weight section were added in the mixture (capacity factor 2:8) 93 weight section of trimethyl phosphate and gamma-butyrolactone, LiBF₄ subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.2 mols/l., and it considered as the electrolytic solution. The coin mold cell was produced like the example 4 except having used this electrolytic solution.

[0064]

(Example 8 of a comparison)

The vinylene carbonate 2 weight section and the vinyl ethylene carbonate 3 weight section were added in the mixture (capacity factor 2:8) 95 weight section of trimethyl phosphate and gamma-butyrolactone, LiBF₄ subsequently dried fully was dissolved in it so that it might become the rate of 1.2 mols/l., and it considered as the electrolytic solution. The coin mold cell was produced like the example 4 except having used this electrolytic solution.

[0065]

[Assessment of a cell]

In order to raise inter-electrode adhesion, where the cell of examples 1-3 and the examples 1-4 of a comparison is inserted with a glass plate By the constant current which is equivalent to 0.2C in 25 degrees C, charge termination electrical-potential-difference 4.2V, Three cycle lines stabilize charge and discharge in discharge-final-voltage 3V, and a four-cycle eye is charged to charge termination electrical-potential-difference 4.2V with the current equivalent to 0.5C. 3V discharge was performed with the constant current value equivalent to 0.2C after the 4.2V-

constant current constant-potential charge (CCCV charge) (0.05C cut) which charges until a charging current value turns into a current value equivalent to 0.05C. Furthermore, continuation charge of 60 degrees C and 4.2 V-CCCV was carried out for two weeks.

[0066]

Before and after the continuation charge trial of 60 degrees C and 4.2 V-CCCV, the sheet-like cell was dipped during the ethanol bath and the capacity generated from change of the volume was calculated.

Moreover, about the cell of examples 1 and 2 and the examples 1-3 of a comparison, after measurement of the volume, it was made to discharge to discharge-final-voltage 3V by the constant current of 0.2C in 25 degrees C, and the remaining capacity after a continuation charge trial was measured.

[0067]

Subsequently, charged on the same CCCV conditions after discharge discharge-final-voltage 3V by the constant current of 4.2 V-CCCV (0.05C cut) charge and 0.2C, it was made to discharge to 3V with the current value equivalent to 1.5C, and the heavy load discharge property was measured. Here, 1C expresses the current value which can carry out a full charge in 1 hour, and 1.5C expresses one 1.5 times the current value of this.

The remaining capacity after the continuation charge at the time of setting generating capacity and discharge capacity before continuation charge to 100 and the capacity at the time of heavy load discharge are shown in a table 1.

[0068]

[A table 1]

表 1

	発生ガス量 (ml)	残存容量 (%)	高負荷放電容量 (%)
実施例 1	0.38	93.4	80.4
比較例 1	0.53	86.3	79.1
比較例 2	0.92	91.5	75.8
比較例 3	0.61	91.5	23.9
実施例 2	0.32	93.7	81.7
実施例 3	1.18	—	—
比較例 4	1.57	—	—

[0069]

The cell concerning this invention has few yields of gas, also when continuation charge is carried out, and it turns out that it excels in the remaining capacity after continuation charge, and a heavy load discharge property so that clearly from a table 1. Moreover, by the cell (refer to JP,11-233140,A) containing the phosphoric ester which has the effectiveness of raising the cell property at the time of continuation charge of the example 3 of a comparison, although there is little generation of gas, it turns out that heavy load discharge capacity is inferior as compared with the cell concerning this invention. Furthermore, from the comparison of the cell of an example 3 and the example 4 of a comparison, the cell concerning this invention is understood that there is little generation of gas, even when a overcharge inhibitor is added.

[0070]

It sets at 25 degrees C about the cell of examples 4 and 5 and the examples 5 and 6 of a comparison. Three cycle lines are stabilized in charge termination electrical-potential-difference 4.2V in 0.5mA constant current, and stabilize charge and discharge in discharge-final-voltage 3V. The cycle trial which discharges to discharge-final-voltage 3V with the current value equivalent to 1C was carried out after the 4.2 V-CCCV (0.05C cut) charge which charges to charge termination electrical-potential-difference 4.2V with the current equivalent to 0.7C, and charges

until a charging current value turns into a current value equivalent to 0.05C. The capacity of 50 cycle eye at the time of setting discharge capacity of the four-cycle eye of a cycle trial to 100. is shown in a table 2.

[0071]

[A table 2]

表 2

	50サイクル後の容量 (%)
実施例 4	91.2
比較例 5	(充電不能)
比較例 6	87.3
実施例 5	88.5

[0072]

It turns out that the cell of the examples 4 and 5 concerning this invention shows the outstanding cycle property. In addition, the cell of the example 5 of a comparison was not able to be charged. This is considered because impregnation of the electrolytic solution was not carried out to the interior of a separator.

Moreover, when the capacity inside the cell after 50 cycles (methane, ethane, ethylene, sum total of the yield of CO and CO₂) was measured with the gas chromatography and capacity of the cell of the example 6 of a comparison was set to 100, the capacity of the cell of an example 4 was 77.

[0073]

In order to raise inter-electrode adhesion, where the cell of examples 6-14 and the example 7 of a comparison is inserted with a glass plate By the constant current which is equivalent to 0.2C in 25 degrees C, charge termination electrical-potential-difference 4.2V, Three cycle lines stabilize charge and discharge in discharge-final-voltage 3V, and a four-cycle eye is charged to charge termination electrical-potential-difference 4.2V with the current equivalent to 0.5C. 3V discharge was performed with the constant current value equivalent to 0.2C after the 4.2V-constant current constant-potential charge (CCCV charge) (0.05C cut) which charges until a charging current value turns into a current value equivalent to 0.05C. Furthermore, continuation charge of 60 degrees C and 4.25 V-CCCV was carried out for one week.

[0074]

Before and after the continuation charge trial of 60 degrees C and 4.25 V-CCCV, the sheet-like cell was dipped during the ethanol bath and the capacity generated from change of the volume was calculated.

Subsequently, made it discharge to discharge-final-voltage 3V by the constant current of 0.2C in 25 degrees C, and charged on the same CCCV conditions after discharge after measuring the remaining capacity after a continuation charge trial discharge-final-voltage 3V by the constant current of 4.2 V-CCCV (0.05C cut) charge and 0.2C, it was made to discharge to 3V with the current value equivalent to 1C, and the heavy load discharge property was measured.

The capacity at the time of the heavy load discharge at the time of setting generating capacity and discharge capacity before continuation charge to 100 is shown in a table 3.

[0075]

[A table 3]

表 3

	発生ガス量 (ml)	高負荷放電容量 (%)
実施例 6	0.42	37
比較例 7	0.66	8
実施例 7	0.34	28
実施例 8	0.38	33
実施例 9	0.43	38
実施例 10	0.53	72
実施例 11	0.30	12
実施例 12	0.53	81
実施例 13	0.53	66
実施例 14	0.54	41

[0076]

The fire-resistant (self-extinguishing) trial was performed about the electrolytic solution of an example 15 and the example 8 of a comparison. The trial dipped the glass fiber filter paper of the shape of a strip of paper with width of face of 15mm, a die length [of 300mm], and a thickness of 0.19mm in the beaker containing the electrolytic solution more than for 10 minutes, and fully carried out impregnation of the nonaqueous electrolyte to the glass fiber filter paper. Next, on both sides of the end of a glass fiber filter paper, it hung vertically with a clip. the existence of the self-extinguishing in the condition of having heated for about 3 seconds with the small gas flame of writers, and having removed the fire source from this soffit — and time amount until it extinguishes the fire was measured. Moreover, in 25 degrees C, 3 cycle lines were stabilized in charge termination electrical-potential-difference 4.2V in the constant current which is equivalent to 0.2C about a cell, and stabilized charge and discharge in discharge-final-voltage 3V, the four-cycle eye was charged to charge termination electrical-potential-difference 4.2V with the current equivalent to 0.5C, and when 3.5 hours passed, 4.2V-constant current constant-potential charge which is ended was performed. Subsequently, charged on the same constant current constant-potential charge conditions after discharge by the constant current of 0.2C discharge-final-voltage 3V, it was made to discharge to 3V with the current value equivalent to 1.5C, and the heavy load discharge property was measured. The capacity at the time of the heavy load discharge when setting discharge capacity in self-extinguishing and 0.2C to 100 is shown in a table 4.

[0077]

[A table 4]

表 4

	自己消火性	高負荷放電容量 (%)
実施例 15	1秒以内	85
比較例 8	1秒以内	80

[0078]

As for the electrolytic solution of the example 15 concerning this invention, it turns out that the outstanding fire retardancy as well as the example 8 of a comparison is shown so that clearly from a table 4. Furthermore, the comparison of the cell of an example 15 and the example 8 of a

comparison shows that the cell concerning this invention shows the outstanding heavy load discharge property.

[0079]

[Effect of the Invention]

In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery containing the electrolytic solution which serves as occlusion, a negative electrode which can be emitted, and a positive electrode from a non-aqueous solvent and lithium salt in a lithium By using the non-aqueous solvent which contains the annular carbonate which has a carbon-carbon unsaturated bond in intramolecular, and contains a with a carbon number of nine or less fluorine content aromatic compound further By high capacity, it can excel in a preservation property, a load characteristic, and a cycle property, and a cell with few amounts of generation of gas can be produced, and the miniaturization of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery and high performance-ization can be attained.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-139963

(P2004-139963A)

(43) 公開日 平成16年5月13日(2004.5.13)

(51) Int. Cl.⁷

F 1

テーマコード (参考)

H 01 M 10/40

H 01 M 10/40

A

5 H 02 9

H 01 M 4/02

H 01 M 4/02

D

5 H 05 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2003-194426 (P2003-194426)
 (22) 出願日 平成15年7月9日 (2003.7.9)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-240382 (P2002-240382)
 (32) 優先日 平成14年8月21日 (2002.8.21)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝五丁目3番8号
 (74) 代理人 100103997
 弁理士 長谷川 暁司
 (72) 発明者 古田土 稔
 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
 (72) 発明者 今野 勲
 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
 (72) 発明者 木下 信一
 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池および非水系電解液

(57) 【要約】

【目的】 高容量で、連続充電後の放電特性、負荷特性およびサイクル特性に優れ、かつガス発生量の少ない非水系電解液二次電池、およびそれに用いる非水系電解液を提供する。

【構成】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極および正極、ならびに非水溶媒およびリチウム塩からなる電解液を有する非水系電解液二次電池において、非水溶媒が分子内に炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルおよび炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物を含有するものであることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極および正極、ならびに非水溶媒およびリチウム塩からなる電解液を有する非水系電解液二次電池において、非水溶媒が分子内に炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルおよび炭素数 9 以下のフッ素含有芳香族化合物を含有するものであることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項 2】

非水溶媒が、分子内に炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルを 0.01～8 重量%含有するものであることを特徴とする請求項 1 記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 3】

非水溶媒が、炭素数 9 以下のフッ素含有芳香族化合物を 0.01～10 重量%含有するものであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 4】

非水溶媒が、炭素数 2～4 のアルキレン基を有するアルキレンカーボネートと炭素数 1～4 のアルキル基を有するジアルキルカーボネートとの容量比が 10:90～45:55 である混合物に、分子内に炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルおよび炭素数 9 以下のフッ素含有芳香族化合物を含有させたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 5】

非水溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンおよびγ-バレロラクトンよりなる群から選ばれた有機溶媒を 60 容量%以上含有する混合物に、分子内に炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルおよび炭素数 9 以下のフッ素含有芳香族化合物を含有させたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 6】

非水溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンおよびγ-バレロラクトンよりなる群から選ばれた有機溶媒を 60 容量%以上含有し、かつ炭素数 1～3 のアルキル基を有するジアルキルカーボネートを 10 容量%以下含有する混合物に、分子内に炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルおよび炭素数 9 以下のフッ素含有芳香族化合物を含有させたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 7】

非水溶媒が、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸メチルジエチルよりなる群から選ばれた有機溶媒を 10～80 容量%含有し、かつエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンおよびγ-バレロラクトンよりなる群から選ばれた有機溶媒を 20～90 容量%含有する混合物に、分子内に炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルおよび炭素数 9 以下のフッ素含有芳香族化合物を含有させたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 8】

負極層の密度が、 1.45 g/cm^3 以上のものであることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 9】

請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池に用いる非水系電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水系電解液二次電池、およびそれに用いる非水系電解液に関するものである。詳しくは、高容量で、連続充電後の放電特性、負荷特性およびサイクル特性に優れ、かつガス発生量の少ない非水系電解液二次電池に関するものである。

10

20

30

40

50

【0002】

【従来の技術】

電気製品の軽量化、小型化にともない、高いエネルギー密度をもつリチウム二次電池の開発が進められており、リチウム二次電池の適用分野が拡大するにつれて電池特性を改善することが求められている。

また、リチウム二次電池を停電時のバックアップ電源またはポータブル機器の電源として用いる場合には、通常、自己放電を補うため常時微弱電流を流し、充電状態に保持する連続充電方法が用いられる。

【0003】

金属リチウムを負極とする二次電池には、充放電の繰り返しにより金属リチウムがデンドライト状に成長し、これが正極に達し電池内部での短絡が生じてしまうという問題があり、これが金属リチウムを負極とするリチウム二次電池を実用化する際の最大の障害となっている。これに対して、負極活物質にコークス、人造黒鉛または天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池では、リチウムがデンドライト状に成長しないため、電池寿命と安全性とを向上させることができる。特に、負極活物質に人造黒鉛や天然黒鉛等の黒鉛系炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池は、高容量化の要求に応え得るものとして注目されている。

【0004】

しかしながら、黒鉛系炭素質材料を用いた負極を有する二次電池は、充放電中に電極表面において電解液が分解するため、充放電効率の低下、サイクル特性の低下、および発生したガスによる電池内圧の上昇等を引き起こすことがある。

ところで、電池を高容量化する方法として、電極の活物質量を増加させるため電極の集電体上に形成される電極層の空隙をなるべく減少させるべく、加圧して電極層を高密度化するのが一般的となっている。しかしながら、電池内の空隙を減少させると、電解液の分解で発生するガスがわずかであっても電池内圧は顕著に上昇してしまう。また、電極層を高密度化すると電解液の浸透性が低下するため、十分な電池特性が得られにくくなる。

【0005】

したがって、リチウム二次電池については、電極表面における電解液の分解を抑制すること、および電極層やセパレーターへの電解液の浸透性を高めることが求められている。黒鉛系負極を用いた非水系電解液二次電池の電解液の分解を抑制するために、ビニレンカーボネートおよびその誘導体等の分子内に炭素-炭素不飽和結合を含む環状カーボネートを含有する非水溶媒を用いることが提案されている（特開平8-45545号公報）。この非水溶媒を用いると、不飽和結合を含む環状カーボネートが負極表面で還元分解されることにより形成される皮膜が、非水溶媒の過度の分解を抑制し、サイクル特性を向上させることができる。しかし、本発明者らが試験したところでは、分子内に炭素-炭素不飽和結合を含む環状カーボネートを含有する非水溶媒を用いた二次電池は、優れたサイクル特性を示すものの連続充電を行うとガスの発生量が増加するという問題があることが判明した。これは、一定電圧で充電を継続する連続充電では、正極の活性が低下することがないので、ガスの発生量が低下しないためと考えられる。

【0006】

ところで、電池特性や安全性等を向上させるために、非水溶媒中にフッ素含有芳香族化合物を含有させることは公知である。例えば、特開平10-112335号、特開平11-329496号、特開2000-106209号、特開2001-185213号、特開2001-256996号および特開2002-83629号の各公報には、非水溶媒中にフッ素含有芳香族化合物を含むリチウム二次電池が記載されている。しかしながら、いずれにも、連続充電時のガス発生を抑制する方法に関する記載はない。

【0007】

連続充電時の電池特性を向上させる方法としては、リン酸エステルを含有する電解液を用いた二次電池が提案されている（特開平11-233140号公報）。しかし、本発明者らの試験によれば、この電池は連続充電後の電池特性が不十分なものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高容量で、連続充電後の放電特性、負荷特性およびサイクル特性に優れ、かつガス発生量の少ない非水系電解液二次電池、およびそれに用いる非水系電解液を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題に鑑み種々の検討を重ねた結果、分子内に炭素－炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルおよび炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物を含有する非水溶媒を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

すなわち、本発明の要旨は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極および正極、ならびに非水溶媒およびリチウム塩からなる電解液を有する非水系電解液二次電池において、非水溶媒が分子内に炭素－炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルおよび炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物を含有するものであることを特徴とする非水系電解液二次電池、に存する。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明に係る非水系電解液二次電池では、分子内に炭素－炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステル、および炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物を含有する非水溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液を用いる。

分子内に炭素－炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルとしては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、フルオロビニレンカーボネート、トリフルオロメチルビニレンカーボネート等のビニレンカーボネート化合物；4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-エチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-n-プロピル-4-ビニルエチレンカーボネート、5-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート等のビニルエチレンカーボネート；4,4-ジメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジエチル-5-メチレンエチレンカーボネート等のメチレンエチレンカーボネート化合物などが挙げられる。このうち、ビニレンカーボネート、4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネートまたは4,5-ジビニルエチレンカーボネート、特にビニレンカーボネートまたは4-ビニルエチレンカーボネートが好ましい。なお、これらの2種類以上を併用してもよい。

【0012】

分子内に炭素－炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、非水溶媒中に0.01重量%以上8重量%以下となるように含有させるのが好ましい。0.01重量%未満では、十分にサイクル特性を向上させるのが困難となる。一方、8重量%を超えると、高温保存時にガスが発生して電池の内圧が上昇することがある。下限値としては0.1重量%以上、特に0.3重量%以上とするのがさらに好ましく、0.5重量%以上とするのが最も好ましい。また、上限値としては5重量%以下、特に4重量%以下とするのがさらに好ましく、3重量%以下とするのが最も好ましい。

【0013】

炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物としては、フルオロベンゼン、1,2-ジフルオロベンゼン、1,3-ジフルオロベンゼン、1,4-ジフルオロベンゼン、1,2,3-トリフルオロベンゼン、1,2,4-トリフルオロベンゼン、1,3,5-トリフルオロベンゼン、1,2,3,4-テトラフルオロベンゼン、1,2,3,5-テトラフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサ

10

20

30

40

50

フルオロベンゼン、2-フルオロトルエン、3-フルオロトルエン、4-フルオロトルエン、2,3-ジフルオロトルエン、2,4-ジフルオロトルエン、2,5-ジフルオロトルエン、2,6-ジフルオロトルエン、3,4-ジフルオロトルエン、ベンゾトリフルオライド、2-フルオロベンゾトリフルオライド、3-フルオロベンゾトリフルオライド、4-フルオロベンゾトリフルオライド、3-フルオロ-*o*-キシレン、4-フルオロ-*o*-キシレン、2-フルオロ-*m*-キシレン、5-フルオロ-*m*-キシレン、2-メチルベンゾトリフルオライド、3-メチルベンゾトリフルオライド、4-メチルベンゾトリフルオライド、オクタフルオロトルエン等が挙げられる。中でもフルオロベンゼン、1,2-ジフルオロベンゼン、1,3-ジフルオロベンゼン、1,4-ジフルオロベンゼン、2-フルオロトルエン、3-フルオロトルエンが好ましく、特にフルオロベンゼンが好ましい

10

また、連続充電後の電池特性の点からは、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼンが特に好ましい。

ガス発生抑制の点からはオクタフルオロトルエンが特に好ましい。

なお、これらは2種以上を併用してもよい。

【0014】

フッ素含有芳香族化合物の炭素数が10以上になると、負荷特性が低下してしまうので好ましくない。

炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物は、非水溶媒中に0.01重量%以上10重量%以下となるように含有させるのが好ましい。0.01重量%未満では連続充電時のガス発生を十分抑えるのが困難になる。下限値としては0.1重量%以上、特に0.2重量%以上、0.3重量%以上がさらに好ましく、0.5重量%以上とするのが最も好ましい。また、上限値としては8重量%以下、特に7重量%以下がさらに好ましく、5重量%以下、さらには4.5重量%以下であるのが最も好ましい。

20

化合物自身の引火点を考えると、大量に添加すると電解液の引火点が低下するので、4重量%以下、3重量%以下が好ましい。特にフルオロベンゼンの場合には、引火点が-13℃と低く、顕著である。

また、ベンゼン環にフッ素が4つ以上結合している1,2,3,4-テトラフルオロベンゼン、1,2,3,5-テトラフルオロベンゼン、1,2,4,5-テトラフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、オクタフルオロトルエン等の場合には、化合物自身が還元されやすいので大量に添加すると高温保存後の大電流放電特性が低下する場合があり、2重量%以下が好ましく、1重量%以下が特に好ましい。

30

【0015】

非水溶媒の主成分としては、非水系電解液二次電池の溶媒として公知の任意のものを用いることができる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-*n*-プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のジアルキルカーボネート（炭素数1~4のアルキル基が好ましい）；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル；ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル；γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル；酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。これらは2種類以上を併用してもよい。

40

【0016】

非水溶媒の主成分としては、1種類の化合物を用いるよりも複数の化合物を併用するのが好ましい。例えば、アルキレンカーボネートや環状カルボン酸エステル等の高誘電率溶媒と、ジアルキルカーボネートや鎖状カルボン酸エステル等の低粘度溶媒とを併用するのが好ましい。

非水溶媒として好ましいものの一つは、アルキレンカーボネートとジアルキルカーボネートとを主体とするものである。中でも、炭素数2~4のアルキレン基を有するアルキレンカーボネートと炭素数1~4のアルキル基を有するジアルキルカーボネートとを合計で9

50

0 容量%以上、好ましくは95容量%以上含有しており、かつアルキレンカーボネートとジアルキルカーボネートとの容量比が10:90~45:55好ましくは20:80~45:55である混合物に、分子内に炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルと炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物を含有させた非水溶媒を用いると、サイクル特性と大電流放電特性およびガス発生抑制のバランスがよくなるので好ましい。なお、本明細書において、非水溶媒の容量は25℃での測定値であるが、エチレンカーボネートのように25℃で固体のものは融点での測定値を用いる。

【0017】

炭素数2~4のアルキレン基を有するアルキレンカーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネート等が挙げられる。これらの中で、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートが好ましい。

炭素数1~4のアルキル基を有するジアルキルカーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネートおよびエチル-n-プロピルカーボネート等が挙げられる。これらの中で、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートまたはエチルメチルカーボネートが好ましい。

アルキレンカーボネートとジアルキルカーボネートの好ましい組み合わせの具体例としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート等が挙げられる。

【0018】

これらのエチレンカーボネートとジアルキルカーボネートとの組み合わせに、更にプロピレンカーボネートを加えた組み合わせも、好ましい組み合わせとして挙げられる。プロピレンカーボネートを含有する場合には、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの容量比は、通常99:1~40:60、好ましくは95:5~50:50である。

これらの中で、非対称ジアルキルカーボネートであるエチルメチルカーボネートを含有するものが更に好ましく、特に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネートのエチレンカーボネートと対称ジアルキルカーボネートと非対称ジアルキルカーボネートを含有するものが、サイクル特性と大電流放電特性のバランスが良いので好ましい。

【0019】

好ましい非水溶媒の他の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンおよびγ-バレロラクトンよりなる群から選ばれた有機溶媒を60容量%以上含有する混合物を主体とするものである。この混合物に分子内に炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルと炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物を含有させた非水溶媒を用いると、高温で使用しても溶媒の蒸発や液漏れが少なくなる。中でも、エチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンとを合計で90容量%以上、好ましくは95容量%以上含有しており、かつエチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンとの容量比が5:95~45:55である混合物、またはエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを合計で90容量%以上、好ましくは95容量%以上含有しており、かつエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの容量比が30:70~60:40である混合物に、分子内に炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルと炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物を含有させた非水溶媒を用いると、高温保存時でのガス発生が少なくなり、さらにサイクル特性と大電流放電特性等のバランスがよくなるので好ましい。

【0020】

特に非水溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンおよびγ-バレロラクトンよりなる群から選ばれた有機溶媒を60容量%以上含有し、かつ炭素数1~4のアルキル基を有するジアルキルカーボネートを10容量%以下含有する混合物に、分子内に炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルおよび炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物を含有する非水溶媒を用いると、電極層やセパレーターへの高い浸透性を維持しながら、しかもジアルキルカーボネートに由来するガスの発生が抑制されるので好ましい。

【0021】

非水溶媒として好ましいもののさらに他の例は、含燐有機溶媒を含むものである。含燐有機溶媒としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸メチルジエチル、リン酸エチレンメチルおよびリン酸エチレンエチル等が挙げられる。含燐有機化合物を非水溶媒中に10容量%以上となるように含有させると、電解液の燃焼性を低下させることができる。特に、含燐有機化合物の含有率が10~80容量%で、他の成分が主としてエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトンおよびジアルキルカーボネートよりなる群から選ばれた非水溶媒を20~90容量%含有する混合物に、分子内に炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルおよび炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物を含有する非水溶媒を用いると、難燃性（自己消火性）を有する共に大電流放電特性がよくなるので好ましい。

【0022】

また、非水溶媒中に過充電防止剤を添加すると、過充電時における電池の安全性が向上するので好ましい。過充電防止剤としては、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化物、シクロヘキシルベンゼン、t-ブチルベンゼン、t-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、o-シクロヘキシルフルオロベンゼン、p-シクロヘキシルフルオロベンゼン等の前記芳香族化合物の部分フッ素化物；2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソールおよび2,6-ジフルオロアニオール等の含フッ素アニソール化合物などが挙げられる。これらを非水溶媒中に0.1~5重量%含有させると、過充電時に電池の破裂・発火を抑制することができる。

【0023】

一般に、過充電防止剤を添加すると電池の保存特性は低下するが、炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルおよび炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物を含有する非水溶媒を用いると、この保存特性の低下を抑制することができる。過充電防止剤としては、シクロヘキシルベンゼン、2-フルオロビフェニル、o-シクロヘキシルフルオロベンゼン、p-シクロヘキシルフルオロベンゼンよりなる群から選ばれたものが、高温保存後の電池特性の劣化が少ないので好ましい。

【0024】

さらに、非水溶媒中には、必要に応じて他の有用な化合物、例えば従来公知の添加剤、脱水剤、脱酸剤を含有させてもよい。

添加剤としては、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、エリスリタンカーボネートおよびスピロービスジメチレンカーボネート等のカーボネート化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物およびフェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；エチレンサルファイト、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブサルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジブチルジスルフィド、ジシクロヘキシルジスルフィドおよびテトラメチルチウラムモノスルフィド等の含硫黄化合物；1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンおよ

びN-メチルスクシイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物などが挙げられる。これらを非水溶媒中に0.1～5重量%含有させると、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性が良好となる。

【0025】

非水系電解液の溶質であるリチウム塩としては、任意のものを用いることができる。例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 および LiBF_4 等の無機リチウム塩； LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ および $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩などが挙げられる。これらのうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ または $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、特に LiPF_6 または LiBF_4 が好ましい。また、 LiPF_6 または LiBF_4 等の無機リチウム塩と、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ または $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩とを併用すると、連続充電時のガス発生が抑制されたり、高温保存した後の劣化が少なくなるので好ましい。特に電解液中のリチウム塩中、 LiPF_6 または LiBF_4 が70～98重量%を占め、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ または $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ から選ばれる含フッ素有機リチウム塩が30～2重量%占めるものが好ましい。

【0026】

なお、非水溶媒がγ-ブチロラクトンを55容量%以上含むものである場合には、 LiBF_4 がリチウム塩全体の50重量%以上を占めることが好ましい。リチウム塩中、 LiBF_4 が50～95重量%、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ および $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ よりなる群から選ばれるリチウム塩が5～50重量%占めるものが特に好ましい。

【0027】

電解液中のリチウム塩濃度は、0.5～3モル/リットルであるのが好ましい。この範囲以外では、電解液の電気伝導率が低くなり、電池性能が低下することがある。

【0028】

本発明に係る電池を構成する負極の活物質としては、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化珪素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料；リチウム金属；種々のリチウム合金などを用いることができる。これらの負極活物質の2種類以上を混合して用いてもよい。

【0029】

リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料としては、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛もしくは精製天然黒鉛、またはこれらの黒鉛にピッチその他の有機物で表面処理を施した後炭化して得られるものが好ましい。黒鉛は、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が0.335～0.338nm、特に0.335～0.337nmであるものが好ましい。灰分は、通常1重量%以下である。0.5重量%以下、特に0.1重量%以下であるのが好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)は、通常30nm以上である。50nm以上、特に100nm以上であるのが好ましい。

【0030】

レーザー回折・散乱法による炭素質材料粉体のメジアン径は、通常1～100μmである。3～50μm、特に5～40μmが好ましく、最も好ましいのは7～30μmである。BET法比表面積は、通常0.3～25.0m²/gである。0.5～20.0m²/g、特に0.7～15.0m²/gが好ましく、最も好ましいのは0.8～10.0m²/gである。また、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトルで分析したとき、1570～1620cm⁻¹の範囲のピークP_A(ピーク強度I_A)および1300～1400cm⁻¹の範囲のピークP_B(ピーク強度I_B)の強度比R=I_B/I_Aは0.0

10

20

30

40

50

1 ~ 0.7 が好ましく、1570 ~ 1620 cm^{-1} の範囲のピークの半値幅は26 cm^{-1} 以下、特に25 cm^{-1} 以下であるのが好ましい。

【0031】

特に好ましい黒鉛材料は、X線回折における格子面(002面)のd値が0.335 ~ 0.338 nmである炭素質材料を核材とし、その表面に該核材よりもX線回折における格子面(002面)のd値が大きい炭素質材料が付着しており、かつ核材と核材よりもX線回折における格子面(002面)のd値が大きい炭素質材料との割合が重量比で99/1 ~ 80/20であるものである。この黒鉛材料を用いると、高い容量で、かつ電解液と反応しにくい負極を製造することができる。

【0032】

負極の製造は、常法によればよい。例えば、負極活物質に、結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。

負極層の密度は、1.45 g/cm^3 以上が好ましい。1.55 g/cm^3 以上、特に1.60 g/cm^3 以上とすると、電池の容量が増加するのでさらに好ましい。なお、負極層とは集電体上の活物質、結着剤、導電剤などよりなる層をいい、その密度とは電池に組立てる時点での密度をいう。

【0033】

結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-アクリル酸共重合体およびエチレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0034】

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチおよびガゼイン等が挙げられる。

導電材としては、銅またはニッケル等の金属材料；グラファイトまたはカーボンブラック等の炭素材料などが挙げられる。

負極用集電体の材質としては、銅、ニッケルまたはステンレス等が挙げられる。これらのうち、薄膜に加工しやすいという点およびコストの点から銅箔が好ましい。

【0035】

電池を構成する正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物およびリチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料などのリチウムを吸蔵および放出可能な材料が挙げられる。リチウム遷移金属複合酸化物は、コバルト、ニッケル、またはマンガンの一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr等の他の金属で置き換えることにより、その構造が安定化させることができるので好ましい。

【0036】

正極は、負極に準じて製造することができる。例えば、正極活物質に必要な応じて結着剤、導電材、溶媒等を加えて混合後、集電体に塗布、乾燥した後にプレスにより高密度化して正極とする方法が挙げられる。正極層の密度は3.0 g/cm^3 以上に設定した場合が、電池とした場合の容量が増加するので好ましい。

正極用集電体の材質としては、アルミニウム、チタンもしくはタンタル等の金属またはその合金が挙げられる。これらのうち、アルミニウムまたはその合金が、好ましい。

【0037】

本発明に係る電池に使用するセパレーターの材質や形状は、電解液に安定であり、かつ保液性に優れていれば任意である。ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン原料とする多孔性シートまたは不織布等が好ましい。

電池の形状は任意であり、例えば、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等の形

10

20

30

40

50

状が挙げられる。なお、正極、負極、セパレーターの形状および構成は、それぞれの電池の形状に応じて変更して使用することができる。

本発明に係るリチウム二次電池は、前述のように連続充電状態におけるガス発生が少ないので、過充電等の異常時に電池内圧の上昇により作動する電流遮断装置を備えた電池の連続充電状態での電流遮断装置の異常作動を防止することができる。また、外装体の厚みが通常0.5mm以下、中でも0.4mm以下で、材質が金属アルミニウムまたはアルミニウム合金を主体とした電池や、体積容量密度が110mAh/cc以上、更には130mAh/cc以上、特に140mAh/cc以上の電池は、電池内圧の上昇による電池の膨張という問題が生じやすいが、本発明に係る二次電池ではガス発生量が少ないので、このような問題が生ずるのを防止することができる。

【0038】

【実施例】

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

X線回折における格子面(002面)のd値が0.336nm、結晶子サイズ(Lc)が652nm、灰分が0.07重量%、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が12μm、BET法比表面積が7.5m²/g、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において1570~1620cm⁻¹の範囲のピークP_A(ピーク強度I_A)および1300~1400cm⁻¹の範囲のピークP_B(ピーク強度I_B)の強度比R=I_B/I_Aが0.12、1570~1620cm⁻¹の範囲のピークの半値幅が19.9cm⁻¹である天然黒鉛粉末を負極活物質として用いた。この黒鉛粉末94重量部にポリフッ化ビニリデン6重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させてスラリー状とした。これを負極集電体である厚さ18μmの銅箔の片面に均一に塗布し、乾燥後、プレス機により負極層の密度が1.5g/cm³になるようにプレスして負極とした。

【0039】

正極活物質としてはLiCoO₂を用いた。このもの85重量部にカーボンブラック6重量部およびポリフッ化ビニリデンKF-1000(呉羽化学社製、商品名)9重量部を加え混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散し、スラリー状としたものを、正極集電体である厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、プレス機により正極層の密度が3.0g/cm³になるようにプレスして正極とした。

【0040】

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)95重量部に、ビニレンカーボネート2重量部とフルオロベンゼン3重量部とを添加し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

上記の正極、負極、およびポリエチレン製のセパレーターを、負極、セパレーター、正極、セパレーター、負極の順に積層して電池要素を作製し、この電池要素を袋状のアルミニウムの両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルム内に正極負極の端子を取り出しながら設置後、電解液を注液して真空封止を行い、シート状電池を作製した。

【0041】

(比較例1)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)に十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例1と同様にしてシート状電池を作製した。

【0042】

(比較例2)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)98重量部に、ビニレンカーボネート2重量部を添加し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は

、実施例1と同様にしてシート状電池を作製した。

【0043】

(比較例3)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)93重量部に、ビニレンカーボネート2重量部とリン酸トリメチル5重量部とを添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例1と同様にしてシート状電池を作製した。

【0044】

(実施例2)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)95重量部に、ビニレンカーボネート2重量部とフルオロベンゼン3重量部とを添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットル、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を0.1モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例1と同様にしてシート状電池を作製した。

【0045】

(実施例3)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)94重量部に、ビニレンカーボネート2重量部、フルオロベンゼン3重量部およびシクロヘキシルベンゼン1重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例1と同様にしてシート状電池を作製した。

【0046】

(比較例4)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)97重量部に、ビニレンカーボネート2重量部とシクロヘキシルベンゼン1重量部とを添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例1と同様にしてシート状電池を作製した。

【0047】

(実施例4)

実施例1において、プレス機により負極層の密度を 1.5 g/cm^3 にプレスしたものを直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて負極とした。正極としては、実施例1で調製した正極活物質含有スラリーを正極集電体である厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に均一に塗布、乾燥後、プレス機により正極層の密度が 3.0 g/cm^3 になるようにプレスし、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いたものを用いた。

【0048】

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンとの混合物(容量比3:7)91重量部に、ビニレンカーボネート1重量部、ビニルエチレンカーボネート1重量部およびフルオロベンゼン7重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiBF_4 を1.5モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

【0049】

正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に電解液を含浸させた正極を収容し、その上に電解液を含浸させたポリエチレン製のセパレーターを介して電解液を含浸させた負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかきめて密封することにより、コイン型電池を作製した。ここで電池部材への電解液の含浸は各部材を電解液に2分間浸漬することより行った。

【0050】

(比較例5)

エチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンとの混合物(容量比3:7)98重量部に、ビニレンカーボネート1重量部とビニルエチレンカーボネート1重量部とを添加し、次いで LiBF_4 を1.5モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電

10

20

30

40

50

解液を用いた以外は、実施例 4 と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0051】

(比較例 6)

エチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 5 : 2）98 重量部に、ビニレンカーボネート 1 重量部とビニルエチレンカーボネート 1 重量部とを添加し、次いで LiBF_4 を 1.5 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例 4 と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0052】

(実施例 5)

エチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 6 : 1）96 重量部に、ビニレンカーボネート 1 重量部、ビニルエチレンカーボネート 1 重量部およびフルオロベンゼン 2 重量部を添加し、次いで LiBF_4 を 1.5 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例 4 と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0053】

(実施例 6)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）96 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部、フルオロベンゼン 2 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシート状電池を作製した。

【0054】

(比較例 7)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）98 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシート状電池を作製した。

【0055】

(実施例 7)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）96 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部、1, 2-ジフルオロベンゼン 2 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシート状電池を作製した。

【0056】

(実施例 8)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）96 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部、1, 2, 3, 5-テトラフルオロベンゼン 2 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシート状電池を作製した。

【0057】

(実施例 9)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）96 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部、ペンタフルオロベンゼン 2 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシート状電池を作製した。

【0058】

(実施例 10)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）96 重量

10

20

30

40

50

部に、ビニレンカーボネート2重量部、ヘキサフルオロベンゼン2重量部を添加し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例1と同様にしてシート状電池を作製した。

【0059】

(実施例11)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)96重量部に、ビニレンカーボネート2重量部、オクタフルオロトルエン2重量部を添加し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例1と同様にしてシート状電池を作製した。

【0060】

(実施例12)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)97重量部に、ビニレンカーボネート2重量部、ヘキサフルオロベンゼン1重量部を添加し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例1と同様にしてシート状電池を作製した。

【0061】

(実施例13)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)97.5重量部に、ビニレンカーボネート2重量部、ヘキサフルオロベンゼン0.5重量部を添加し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例1と同様にしてシート状電池を作製した。

【0062】

(実施例14)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)97.8重量部に、ビニレンカーボネート2重量部、ヘキサフルオロベンゼン0.2重量部を添加し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例1と同様にしてシート状電池を作製した。

【0063】

(実施例15)

リン酸トリメチルとγ-ブチロラクトンとの混合物(容量比2:8)93重量部に、ビニレンカーボネート2重量部、ビニルエチレンカーボネート3重量部およびフルオロベンゼン2重量部を添加し、次いで十分に乾燥したLiBF₄を1.2モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例4と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0064】

(比較例8)

リン酸トリメチルとγ-ブチロラクトンとの混合物(容量比2:8)95重量部に、ビニレンカーボネート2重量部、ビニルエチレンカーボネート3重量部を添加し、次いで十分に乾燥したLiBF₄を1.2モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例4と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0065】

[電池の評価]

実施例1~3および比較例1~4の電池を、電極間の密着性を高めるためにガラス板で挟んだ状態で、25℃において0.2Cに相当する定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3Vで充放電を3サイクル行って安定させ、4サイクル目を0.5Cに相当する電流で充電終止電圧4.2Vまで充電し、充電電流値が0.05Cに相当する電流値になるまで充電を行う4.2V一定電流定電圧充電(CCCV充電)(0.05Cカット)後、0.2Cに相当する定電流値で3V放電を行った。さらに、60℃、4.2V-CCCV

10

20

30

40

50

の連続充電を2週間実施した。

【0066】

60℃、4.2V-CCCVの連続充電試験の前後で、シート状電池をエタノール浴中に浸して、体積の変化から発生したガス量を求めた。

また、実施例1、2と比較例1～3の電池については、体積の測定後、25℃において0.2Cの定電流で放電終止電圧3Vまで放電させて連続充電試験後の残存容量を測定した。

【0067】

次いで、4.2V-CCCV(0.05Cカット)充電、0.2Cの定電流で放電終止電圧3Vで放電後、同様のCCCV条件で充電し、1.5Cに相当する電流値で3Vまで放電させ高負荷放電特性を測定した。ここで、1Cとは1時間で満充電できる電流値を表し、1.5Cとはその1.5倍の電流値を表す。

発生ガス量、連続充電前の放電容量を100とした場合の連続充電後の残存容量、および高負荷放電時の容量を表1に示す。

【0068】

【表1】

表1

	発生ガス量 (ml)	残存容量 (%)	高負荷放電容量 (%)
実施例1	0.38	93.4	80.4
比較例1	0.53	86.3	79.1
比較例2	0.92	91.5	75.8
比較例3	0.61	91.5	23.9
実施例2	0.32	93.7	81.7
実施例3	1.18	—	—
比較例4	1.57	—	—

【0069】

表1から明らかなように、本発明に係る電池は、連続充電した場合にもガスの発生量が少なく、連続充電後の残存容量、高負荷放電特性に優れていることがわかる。また、比較例3の連続充電時の電池特性を向上させる効果を有するリン酸エステルを含有する電池(特開平11-233140号公報参照)では、ガス発生は少ないものの、本発明に係る電池と比較すると高負荷放電容量が劣ることがわかる。さらに、実施例3および比較例4の電池の比較から、本発明に係る電池は、過充電防止剤を添加した場合でもガス発生が少ないことがわかる。

【0070】

実施例4、5および比較例5、6の電池について、25℃において、0.5mAの定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3Vで充放電を3サイクル行って安定させ、0.7Cに相当する電流で充電終止電圧4.2Vまで充電し、充電電流値が0.05Cに相当する電流値になるまで充電を行う4.2V-CCCV(0.05Cカット)充電後、1Cに相当する電流値で放電終止電圧3Vまで放電を行うサイクル試験を実施した。サイクル試験の4サイクル目の放電容量を100とした場合の50サイクル目の容量を表2に示す。

【0071】

【表2】

表2

	50サイクル後の容量 (%)
実施例4	91.2
比較例5	(充電不能)
比較例6	87.3
実施例5	88.5

【0072】

本発明に係る実施例4、5の電池は、優れたサイクル特性を示すことがわかる。なお、比較例5の電池は、充電することができなかった。これは、セパレーターの内部まで電解液が含浸されなかったためと考えられる。

また、50サイクル後の電池内部のガス量（メタン、エタン、エチレン、CO、CO₂の発生量の合計）をガスクロマトグラフィーにより測定したところ、比較例6の電池のガス量を100とした場合、実施例4の電池のガス量は77であった。

【0073】

実施例6～14および比較例7の電池を、電極間の密着性を高めるためにガラス板で挟んだ状態で、25℃において0.2Cに相当する定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3Vで充放電を3サイクル行って安定させ、4サイクル目を0.5Cに相当する電流で充電終止電圧4.2Vまで充電し、充電電流値が0.05Cに相当する電流値になるまで充電を行う4.2V一定電流定電圧充電（CCCV充電）（0.05Cカット）後、0.2Cに相当する定電流値で3V放電を行った。さらに、60℃、4.25V-CCCVの連続充電を1週間実施した。

【0074】

60℃、4.25V-CCCVの連続充電試験の前後で、シート状電池をエタノール浴中に浸して、体積の変化から発生したガス量を求めた。

次いで25℃において0.2Cの定電流で放電終止電圧3Vまで放電させて連続充電試験後の残存容量を測定後、4.2V-CCCV（0.05Cカット）充電、0.2Cの定電流で放電終止電圧3Vで放電後、同様のCCCV条件で充電し、1Cに相当する電流値で3Vまで放電させ高負荷放電特性を測定した。

発生ガス量、連続充電前の放電容量を100とした場合の高負荷放電時の容量を表3に示す。

【0075】

【表3】

表3

	発生ガス量 (ml)	高負荷放電容量 (%)
実施例6	0.42	37
比較例7	0.66	8
実施例7	0.34	28
実施例8	0.38	33
実施例9	0.43	38
実施例10	0.53	72
実施例11	0.30	12
実施例12	0.53	81
実施例13	0.53	66
実施例14	0.54	41

10

20

30

40

50

【0076】

実施例15および比較例8の電解液について難燃性（自己消火性）の試験を行った。試験は幅15mm、長さ300mm、厚さ0.19mmの短冊状のガラス繊維濾紙を、電解液の入ったビーカーに10分以上浸して、非水系電解液をガラス繊維濾紙に十分に含浸させた。次に、ガラス繊維濾紙の一端をクリップで挟み垂直に吊した。この下端より、ライター類の小ガス炎で約3秒間加熱し、火源を取り除いた状態での自己消火性の有無、及び消火するまでの時間を測定した。また、電池について、25℃において、0.2Cに相当する定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3Vで充放電を3サイクル行って安定させ、4サイクル目を0.5Cに相当する電流で充電終止電圧4.2Vまで充電し、3.5時間経過した時点で終了となる4.2V一定電流定電圧充電を行った。次いで0.2Cの定電流で放電終止電圧3Vで放電後、同様の定電流定電圧充電条件で充電し、1.5Cに相当する電流値で3Vまで放電させ高負荷放電特性を測定した。自己消火性と0.2Cでの放電容量を100とした時の高負荷放電時の容量を表4に示す。

【0077】

【表4】

表4

	自己消火性	高負荷放電容量 (%)
実施例15	1秒以内	85
比較例8	1秒以内	80

10

20

【0078】

表4から明らかなように、本発明に係わる実施例15の電解液は比較例8と同様、優れた難燃性を示すことがわかる。さらに実施例15および比較例8の電池の比較から、本発明に係わる電池は優れた高負荷放電特性を示すことがわかる。

【0079】

【発明の効果】

リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極および正極と、非水溶媒およびリチウム塩からなる電解液とを含む非水系電解液二次電池において、分子内に炭素－炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含有し、さらに炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物を含有する非水溶媒を用いることで、高容量で、保存特性、負荷特性およびサイクル特性に優れ、また、ガス発生量の少ない電池を作製することができ、非水系電解液二次電池の小型化、高性能化を達成することができる。

30

フロントページの続き

(72)発明者 重松 保行

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ12 AK03 AL02 AL06 AL07 AL12 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ04 BJ12 HJ02 HJ08
5H050 AA02 AA07 AA08 AA15 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08 CB12
DA03 EA10 EA24 FA02 HA02 HA08

THIS PAGE BLANK (USPTO)